

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 345 253

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 08344

(54) Creuset pour la fabrication d'un lingot de matériau cristallin.

(51) Classification internationale (Int. Cl.?). B 22 D 27/20; B 01 J 17/06; B 22 D 41/02;
C 01 B 27/00.

(22) Date de dépôt 23 mars 1976, à 14 h 52 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 42 du 21-10-1977.

(71) Déposant : Société anonyme dite : R.T.C. LA RADIOTECHNIQUE-COMPELEC, résidant en
France.

(72) Invention de : Jean-Pierre Besselere.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un *rus t* pour la fabrication d'un lingot de matériau cristallin, par cristallisation contrôlée progressiv à partir de la phase liquide et en position sensiblement horizontale.

L'invention concerne plus particulièrement la fabrication de lingots en des matériaux semi-conducteurs simples tels que, par exemple, le germanium, ou composés, notamment des composés binaires tels que, par exemple, l'arséniure de gallium.

Pour obtenir des lingots monocristallins on met souvent en oeuvre la technique consistant à liquéfier ou à synthétiser sous la forme liquide, dans un creuset relativement long par rapport à ses autres dimensions, une quantité appropriée du matériau à traiter, et à provoquer ensuite la cristallisation de ce matériau, par un refroidissement progressif de la masse fondue, initié depuis l'une des extrémités dudit creuset. Afin de susciter la solidification selon une structure monocristalline, il est connu de mettre ladite masse fondue en contact avec un germe de structure monocristalline, et de commencer la cristallisation à partir dudit germe.

En général, les lingots de matériau semi-conducteur que l'on souhaite obtenir particulièrement pur - c'est le cas notamment de composés III-V, tel que l'arséniure de gallium - sont préparés dans des creusets en quartz, le quartz résistant aux températures élevées, ne dégageant presque pas d'impuretés et étant pratiquement insensible à l'attaque des agents chimiques.

Cependant, il arrive fréquemment qu'un lingot préparé dans un creuset de quartz "colle" aux parois dudit creuset ; ceci entraîne des perturbations de son réseau cristallin, en particulier une grande densité de dislocations, voire même une structure polycristalline. D'autre part, il est difficile d'obtenir avec le quartz que la chaleur soit répartie de façon tout à fait convenable le long du creuset durant la cristallisation. Or, on sait que l'arrangement atomique de lingots élaborés selon la technique de cristallisation en creuset horizontal dépend étroitement de cette répartition de chaleur. Les nombreuses expériences menées dans ce domaine par la Demandenderesse ont clairement montré qu'il faut faire en sorte, principalement, que l'isotherme du front de cristallisation en surface du lingot soit convexe en direction de la phase liquide.

Pour éviter le collage, on a songé à recouvrir les parois internes du creuset d'une fine couche de graphite. De plus, le graphite, en raison de propriétés l'apparentant au corps noir, permet d'améliorer la distribution de la chaleur le long du creuset. Malheureusement, la couche de graphite n'adhère pas suffisamment aux parois lisses du creuset en quartz et cette couche est aisément arrachée par le lingot. Des particules de graphite se fixent sur le lingot, y

adhèrent quelque fois intimement, et sont ainsi la cause de déchets importants.

On pourrait, bien sûr, envisager d'employer un creuset en graphite plutôt qu'un creuset en quartz ; mais le graphite est le refuge d'une quantité importante d'impuretés, par suite de sa structure poreuse. De plus, la Demandeuse a constaté que le graphite, mis en œuvre massivement, loin d'aider à l'obtention d'isothermes de forme convenable, favorise au contraire l'établissement d'un front de cristallisation de forme concave vers la phase liquide, ce qui indique que les bords du creuset sont alors trop chauds par rapport à la température dans la région axiale dudit creuset.

Il a été proposé par ailleurs, toujours dans le but d'éviter le collage, d'habiller l'intérieur du creuset d'un tissu en un corps réfractaire. Le tissu forme une sorte de matelas et la surface de contact entre le lingot et ce matelas est nettement inférieure à la surface de contact qu'aurait le même lingot avec le creuset, s'il était disposé à même l'édit creuset. Cette mesure s'est avérée efficace sur le plan du collage, mais le problème demeurait d'améliorer nettement la répartition de la chaleur le long du creuset afin de réduire les perturbations cristallines dans le lingot.

La présente invention a pour but d'apporter une solution efficace à ce problème, sans pour cela provoquer à nouveau des difficultés de collage du lingot dans le creuset.

Selon l'invention, un creuset pour la fabrication d'un lingot de matériau cristallin, par cristallisation contrôlée progressive à partir de la phase liquide et en position sensiblement horizontale, l'édit creuset comportant essentiellement un volume de retenue dudit matériau, est notamment remarquable en ce que, entre au moins une partie de la surface intérieure dudit volume et au moins une partie dudit matériau, est intercalé un mince matelas fibreux en un corps réfractaire, doublé d'un mince écran en une substance capable d'absorber fortement un rayonnement calorifique.

Par l'expression "substance capable d'absorber fortement un rayonnement calorifique" il faut entendre une substance dotée de propriétés physiques l'apparentant au corps noir.

Ainsi, le dispositif prévu par l'invention réunit-il un premier élément - le mince matelas fibreux - permettant d'éviter le collage du lingot aux parois du creuset, et un second élément - l'écran - capable d'exercer une influence favorable sur la forme des isothermes de cristallisation.

Si la présence d'une masse importante de substance capable d'une forte absorption du rayonnement calorifique exerce un effet nuisible sur la forme des isothermes de cristallisation, ainsi qu'il a été souligné précédemment en liaison

avec l'utilisation de creusets en graphite, la Demandeteresse a constaté qu'une telle substance, mis en œuvre sous la forme d'un film continu ou discontinu, permettait au contraire de corriger dans le sens souhaité certaines anomalies desdites isothermes. En particulier, il arrive fréquemment que la courbe définissant le front de cristallisation soit convexe vers la phase liquide dans la région de son sommet, et concave au voisinage des parois du creuset en raison d'une distribution incorrecte des températures dans cette région. La présence d'un mince écran, de graphite par exemple, concourt à ce que la chaleur soit mieux répartie dans la masse en fusion et dans la masse cristallisée près des bords du creuset, et permet ainsi d'obtenir que les isothermes soient convexes sur tout leur tracé.

Cet avantage de l'emploi simultané d'un élément "anti-collage" et d'un élément régulateur de température est particulièrement appréciable dès que l'on cherche à réaliser des lingots de section importante. Plus la section du lingot augmente, plus il devient difficile, en effet, de parvenir à une bonne répartition de la chaleur dans la masse traitée. Travailler sans écran régulateur conduit alors inévitablement à des lingots présentant une grande densité de défauts, donc inutilisables. En appliquant les dispositions prévues par l'invention, la Demandeteresse réalise couramment des lingots d'arsénure de gallium d'une section voisine de 12 cm^2 , donc utilisables industriellement, dans lesquels le taux de dislocations se situe entre $3 \cdot 10^3/\text{cm}^2$ et $8 \cdot 10^3/\text{cm}^2$, alors que la proportion courante de dislocations lorsque le lingot est préparé dans une nacelle de quartz nue est de $10^5/\text{cm}^2$, chiffre beaucoup trop élevé pour que le matériau obtenu puisse être utilisé rentablement.

L'invention peut être mise en œuvre sous diverses formes entre lesquelles il convient de choisir en fonction du problème particulier à résoudre dans chaque cas, en fonction notamment de la nature du matériau à élaborer et de la section du lingot à réaliser.

Dans une forme préférentielle de mise en œuvre, l'ensemble matelas-écran que prévoit l'invention est constitué d'un tissu de silice (tel que celui commercialisé par les établissements GENIN à Lyon, par exemple, et appelé "Texti Glass") imprégné de carbone sur sa face tournée vers la masse du lingot, ou bien sur ses deux faces. La nature fibreuse du tissu de silice permet que les grains de carbone puissent se loger dans les espaces interfibres, ce qui leur évite d'être arrachés par le lingot en formation comme lorsque le dépôt était fait directement sur les parois du creuset, selon l'art antérieur. Le tissu de silice a une épaisseur de 0,5 à 1 mm, tandis que le revêtement de carbone correspond à un dépôt de 0,05 à 0,1 mm d'épaisseur moyenne. Le revêtement de

carbone est obtenu, par exemple et de façon connue, par décomposition de cyclohexane, C_6H_{12} , en présence d'hydrogène.

Selon une autre forme de mise en œuvre de l'invention, au revêtement de carbone peut être substitué un treillis de tissu de graphite qui est apposé, 5 selon le désir de l'utilisateur, soit seulement contre l'une des faces du tissu de silice, soit contre chacune des deux faces de ce tissu de silice. On trouve sur le marché un tel tissu de graphite (celui, par exemple, qui est confectionné par la firme "LE CARBONE LORRAINE" et désigné sous l'appellation commerciale de "Papyer") qui est disponible sous des épaisseurs faibles (de l'ordre de 0,3 10 à 0,5 mm) et qui convient alors parfaitement pour le but recherché.

Il est bien clair que les dispositions selon l'invention ne sont pas limitées au seul emploi de tissu de silice et d'un écran de carbone. D'autre part, ces dispositions n'excluent pas la mise en œuvre de dispositions prévues antérieurement, telles que, par exemple, l'apposition d'un écran ou d'une coquille de matériau réfractaire le long de la face extérieure du creuset.

La description qui va suivre en regard des dessins annexés fera bien comprendre comment l'invention peut être mise en œuvre.

La figure 1 rappelle, de façon schématique, le profil de l'isotherme solide-liquide, observé en surface de la masse en cours de cristallisation d'un 20 lingot, profil qu'il est indispensable d'obtenir durant la fabrication d'un monocristal par le procédé de cristallisation progressive en position horizontale.

La figure 2 illustre, de façon schématique, une déformation typique de ce profil que l'on peut observer toujours en cours de cristallisation d'un lingot.

25 La figure 3 représente, en vue partielle simplifiée et à titre d'exemple non limitatif, un creuset équipé selon les dispositions prévues par l'invention, observé selon une coupe opérée dans un plan sensiblement perpendiculaire à la direction de croissance de la phase solide.

La figure 4 illustre, dans les mêmes conditions que la figure 3, un 30 autre exemple de mise en œuvre des dispositions prévues par l'invention.

Le lingot 10, schématisé sur les figures 1 et 2 en cours de cristallisation dans un creuset horizontal 11 observé de dessus, présente une partie déjà cristallisée, la phase solide 10A, et une partie encore liquide, la phase liquide 10B. Le sens de cristallisation est indiqué par la flèche F.

35 L'interface solide-liquide, ou isotherme de cristallisation, n'est visible qu'à la surface libre de la masse 10 où il apparaît suivant la courbe 12 dont la convexité doit être tournée vers la phase liquide 10B.

Sur la figure 1, la ligne isotherme 12 est tracée t 11 qu'il est souhaitable de la virer durant tout la formation du lingot 10.

Sur la figure 2, la ligne isotherme 12 est convexe dans le sens convenable dans toute sa partie centrale symétrique par rapport à l'axe longitudinal du creuset 11, mais concave en ses parties 12A et 12B voisines des parois latérales 11A et 11B dudit creuset. Cette forme d'isotherme, en partie convexe et en partie concave, est fréquemment observée et difficile à améliorer. Elle augure de l'apparition de nombreux défauts de cristallisation, au moins à la périphérie du lingot 10 ; si les parties concaves sont relativement importantes par rapport à la partie centrale convexe, il est prévisible que le lingot obtenu sera polycristallin.

La forme de la ligne isotherme 12 est intimement dépendante de la façon dont est répartie la chaleur le long des parois latérales longitudinales 11A et 11B du creuset 11.

15 Les dispositions prévues par l'invention, qui visent à égaliser cette répartition de chaleur et à éviter des pertes trop importantes par réflexion à partir des parois 11A et 11B, sont illustrées dans deux exemples faisant l'objet des figures 3 et 4.

Sur chacune de ces deux figures le creuset 30, en quartz, a une section trapézoïdale, mais cette géométrie n'a pas un caractère impératif. La section pourrait également être semi-circulaire, par exemple.

Selon l'invention, entre la surface intérieure du volume limité par la paroi 31 et le fond 32, et le lingot 33, est intercalé un mince matelas fibreux 34 en un corps réfractaire, doublé d'un mince écran 35 en une substance 25 capable d'absorber fortement un rayonnement calorifique.

Suivant la forme de mise en œuvre prévue sur la figure 3, le matelas 34 est fait, par exemple, d'un tissu de fibres de silice dont on voit, en coupe, une partie du réseau de fibres parallèles (un peu écartées les unes des autres pour la clarté de la représentation) ; et l'écran 35 est constitué par un dépôt 30 de grains de carbone, dépôt imagé sur la figure par un tracé en pointillé. Les grains de carbone se logent, en particulier, dans les espaces interfibres et restent de ce fait à l'abri du frottement engendré par le lingot 33. Les grains de carbone reposant en surface des fibres sont, au contraire, rapidement éliminés ; ils peuvent d'ailleurs l'être avant l'utilisation, si nécessaire, par 35 un léger essuyage du tissu dans le cas où leur présence risquerait de contaminer le lingot. Dans une variante de cette forme de mise en œuvre, le dépôt 35 peut être opéré seulement sur la face du tissu qui regarde vers la paroi 31 et le fond 32, ou bien encore sur les deux faces dudit tissu.

Suivant la forme de mis n'œuvre d l'invention prévue par la figure 4, le matelas 34 est également fait d'un tissu de fibres de silice, tandis que l'écran 35 est en tissu fait de fibres de graphite, tissu symbolisé sur la figure par un trait tireté. Préférentiellement, mais non exclusivement, l'écran 35 est alors placé du côté de la face du matelas 34 qui est tournée vers la paroi 31 et le fond 32. On choisit un tissu de graphite dont la texture ne soit pas trop serrée et dont les fibres aient une épaisseur de l'ordre de 0,5 mm de façon à ce que l'écran 35 ne constitue pas une masse relativement importante dont l'effet serait alors nocif sur le profil de l'isotherme solide-liquide.

REVENDICATIONS

1. Creuset pour la fabrication d'un lingot de matériau cristallin, par cristallisation contrôlée progressive à partir de la phase liquide et en position sensiblement horizontale, ledit creuset comportant essentiellement un volume de retenue dudit matériau, caractérisé en ce que, entre au moins une partie de la surface intérieure dudit volume et au moins une partie dudit matériau, est intercalé un mince matelas fibreux en un corps réfractaire, doublé d'un mince écran en une substance capable d'absorber fortement un rayonnement calorifique.
- 10 2. Creuset selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit écran est placé entre ledit matelas et ledit matériau.
3. Creuset selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit écran est placé entre ledit matelas et la paroi limitant ledit volume.
- 15 4. Creuset selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matelas est doublé dudit mince écran sur chacune de ses faces.
5. Creuset selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ledit matelas est en un tissu de silice et en ce que ledit écran est un dépôt de carbone imprégné dans la texture dudit tissu.
- 20 6. Creuset selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ledit matelas est en un tissu de silice et en ce que ledit écran est en un tissu de fibres de graphite.
7. Creuset selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'un écran en un matériau réfractaire est apposé, en plus, sur au moins une partie de la surface extérieure dudit volume.
- 25 8. Procédé de réalisation d'un lingot de matériau cristallin par cristallisation contrôlée progressive à partir de la phase liquide et en position sensiblement horizontale, caractérisé en ce qu'il met en oeuvre un creuset selon l'une des revendications 1 à 7.
9. Lingot de matériau cristallin obtenu par cristallisation contrôlée progressive à partir de la phase liquide et en position sensiblement horizontale dans un creuset tel que défini sous l'une des revendications 1 à 7.
- 30 10. Lingot selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un matériau semiconducteur.
11. Lingot selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est constitué d'arsénure de gallium.

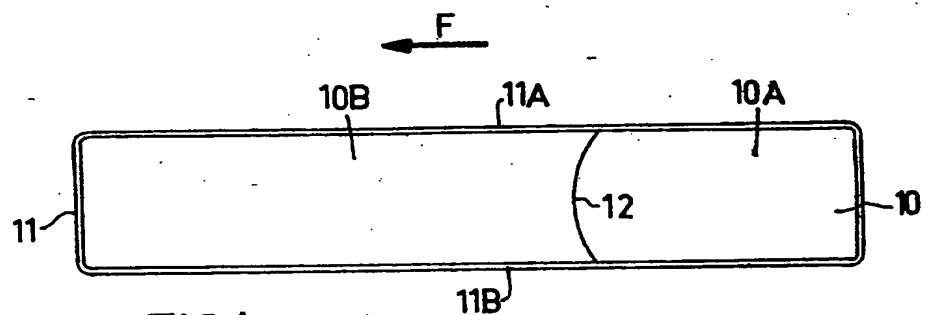


FIG.1

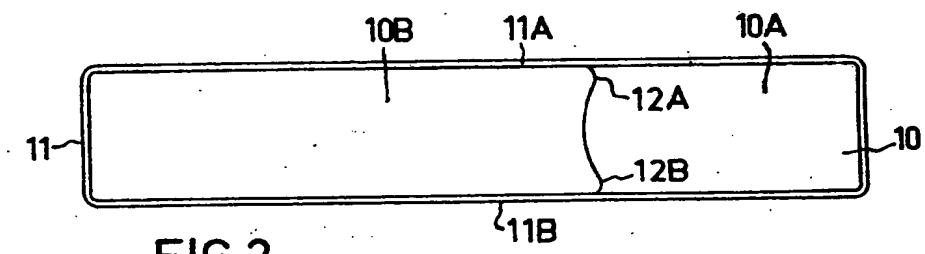


FIG.2

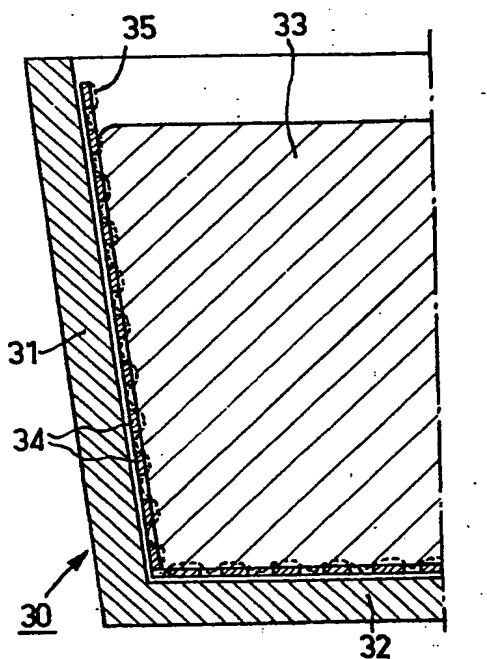


FIG.3

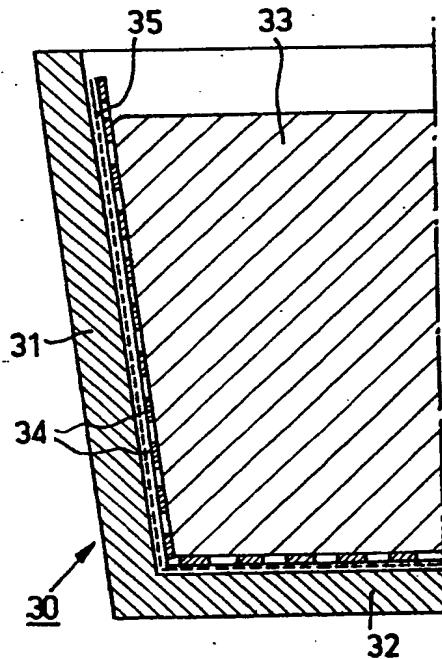


FIG.4